

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-256983

(P2004-256983A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

D06N 3/00  
D06M 11/00  
D06M 11/38  
// D01F 6/92

D06N 3/00 DAA  
D06M 11/00 11O  
D06M 11/38  
D01F 6/92 3O7P

4F055  
4L031  
4L035

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-25131 (P2004-25131)  
(22) 出願日 平成16年2月2日 (2004.2.2)  
(31) 優先権主張番号 特願2003-27987 (P2003-27987)  
(32) 優先日 平成15年2月5日 (2003.2.5)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 下山 悟  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 越智 隆志  
静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内  
Fターム(参考) 4F055 AA02 BA12 DA07 EA05 EA12  
EA14 EA24 EA34 FA20 FA37  
GA02 GA03 HA04 HA22  
4L031 AA14 AA18 AA20 AB32 AB33  
BA11 CA01 DA00  
4L035 BB31 DD11 DD13 FF07

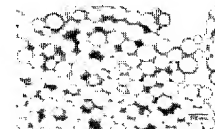
(54) 【発明の名称】 ナノファイバー人工皮革

(57) 【要約】

【課題】微細な立毛により、従来の極細繊維では得られなかった極めてソフトな表面タッチと柔軟な風合いを有する人工皮革を提供すること。

【解決手段】数平均による単糸繊維度が $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ dtex}$ であり、単糸繊維度 $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ dtex}$ の単糸繊維度比率の和が60%以上であるナノファイバー集合体から形成されてなることを特徴とするナノファイバー人工皮革。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

数平均による単糸繊度が  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4}$  d t e x であり、単糸繊度  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4}$  d t e x の単糸繊度比率の和が 60 % 以上であるナノファイバー集合体から形成されてなることを特徴とするナノファイバー人工皮革。

## 【請求項 2】

重縮合系ポリマーからなるナノファイバー集合体で形成されてなることを特徴とする請求項 1 に記載のナノファイバー人工皮革。

## 【請求項 3】

ナノファイバー集合体が、単糸繊度比率で 50 % 以上が単糸直径差で 30 nm の幅に入るナノファイバーの集合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のナノファイバー人工皮革。 10

## 【請求項 4】

ナノファイバー集合体にポリエステルあるいはポリアミドあるいはポリオレフィンを少なくとも一部に含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のナノファイバー人工皮革。

## 【請求項 5】

数平均による単糸繊度が  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4}$  d t e x であり、単糸繊度  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4}$  d t e x の単糸繊度比率の和が 60 % 以上であるナノファイバー集合体と、織物もしくは編物が絡合一体化されてなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のナノファイバー人工皮革。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ナノファイバーから形成される微細な立毛により、従来の極細繊維では得られなかった極めてソフトな表面タッチと柔軟な風合いを有する人工皮革に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から合成繊維の極細化技術を応用し、さまざまなタイプの人工皮革が検討されてきた。例えば、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と呼ぶことがある）やポリブチレンテレフタレート（以下、「PBT」と呼ぶことがある）に代表されるポリエステルやナイロン 6（以下、「N6」と呼ぶことがある）やナイロン 66（以下、「N66」と呼ぶことがある）に代表されるポリアミドといった重縮合系ポリマーは適度な力学特性と耐熱性を有するため、衣料用途や産業資材用途の人工皮革に好適に用いられてきた。人工皮革用繊維としては、例えば、海島複合紡糸を利用したポリエステルやポリアミドの超極細糸が用いられ、通常の繊維では得られがたい天然皮革に酷似した構造体の製造を実現している。 30

## 【0003】

これら人工皮革において、タッチが柔らかく風合いの優れたものを得る方法として、繊維の単糸繊度を細くすることが良く知られている。例えば、島成分が芯鞘型である海島型複合繊維により超極細糸とする方法（特許文献 1）や海島型複合紡糸が可能なポリマーを 2 段以上の多段式多島口金を用いて紡糸することにより、超極細繊維を得る方法（特許文献 2）が提案されている。 40

## 【0004】

しかし、これらの方法で得られるのはいずれも単糸繊度が  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  d t e x オーダー（単糸直径で数  $\mu$  m 相当）程度のものであり、この超極細繊維を用いて作成した人工皮革は、海成分の除去および島成分中の鞘成分を除去する必要があるため、工程が複雑になることや口金の形状が複雑になることから、紡糸時の安定性が悪く、得られる人工皮革は風合いがゴム質感を有するものであった。 50

## 【0005】

また、非相溶性の2種以上のポリマーから複合紡糸繊維を形成し、その後少なくとも1種のポリマーを除去することによって、超極細繊維あるいは網状繊維とする方法（特許文献3、4）がある。ここで得られる超極細繊維の単糸繊維度は、最も細くとも0.001 d t e x（単糸直径で0.4  $\mu$ m相当）である。しかも、ここで得られる超極細繊維の単糸繊維度は、ポリマーブレンド繊維中での島ポリマーの分散状態で決定されるが、該公報で用いられているポリマーブレンド系では島ポリマーの分散が不十分であるため、得られる超極細系の単糸繊維度ばらつきが大きく、人工皮革の品位が太い単糸群で決定され超極細系のメリットが十分発揮されないばかりか、品質安定性にも問題があった。

## 【0006】

10

繊維を極細化する技術として近年脚光を浴びているものにエレクトロスピニングという技術がある。これは、ポリマーを電解質溶液に溶解し、口金から押し出すのであるが、その際、ポリマー溶液に高電圧を印加し、その静電反発作用でポリマー溶液を無理矢理引きちぎって極細化する技術である。この技術を用いると、単糸繊維度は10<sup>-5</sup> d t e x オーダー（単糸直径で数十nm相当）と従来のポリマーブレンド技術によるものに比べ、繊維度で1/100以下、直径で1/10以下にすることができる場合もある。

## 【0007】

しかしながら、ここで扱えるポリマーは、電解質溶液にできるものに限定され、汎用ポリマーであるポリエステルやポリアミド、ポリオレフィンといった熱可塑性ポリマーはエレクトロスピニングすることが困難であった。一部、熱可塑性ポリマーの熔融体をエレクトロスピニングする検討もされているが、ポリマー自体の導電性がほとんどないため、ポリマーに十分電荷を印加できないこと、また熔融体の粘度が高くポリマーが引きちぎれにくいことから、得られる繊維の単糸繊維度は0.01 d t e x レベルであり、従来の海島複合紡糸技術さえも超えることができていないのが現状である。しかも、従来公知のエレクトロスピニングを行うと、超極細系部分である“s t r i n g”はポリマー溜まり部分である“b e a d”（直径0.5  $\mu$ m程度）により連結されており（非特許文献1）、超極細系集合体として見たときに、大きな単糸繊維度ばらつきがあり、製品の性能は太い単糸群で決定されるため、超極細系のメリットが十分発揮されないばかりか製品の品質安定性などにも問題があった。

20

## 【0008】

30

ところで、超極細系を得る特殊な方法として、メソポーラスシリカに重合媒を担持しておき、そこでP Eの重合を行うことで直径が30～50 nm（5×10<sup>-6</sup>～2×10<sup>-5</sup> d t e x 相当）の超極細ポリエチレン（P E）系を得る方法がある（非特許文献2）。しかし、この方法ではナノファイバーの綿状塊しか得られておらず、そこから繊維を引き出すことは不可能である。また、扱えるポリマーもP Eのような付加重合系ポリマーのみであり、ポリエステルやポリアミドといった重縮合系ポリマーは重合過程で脱水が必要であるため、原理上扱うことは困難である。

【特許文献1】特開平11-247072号公報（1～8ページ）

【特許文献2】特開昭57-39209号公報（1～7ページ）

【特許文献3】特開平3-113082号公報（1～5ページ）

40

【特許文献4】特開平6-272114号公報（1～4ページ）

【非特許文献1】「ポリマー(Polymer)」,(英国),エルゼビアサイエンス(Elsevier Science Ltd),1999年,vol.40, p.4585-4592

【非特許文献2】「サイエンス(Science)」,(米国),アメリカン アソシエーション フォー ザアドバンスメント オブ サイエンス(American Association for the Advancement of Science),1999年, vol.285, 2113-2115

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の目的は、従来にはなかった優れた吸湿性を備え、従来の極細繊維では得られな

50

かった極めてソフトな表面タッチと柔軟な風合いを有する人工皮革を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上述の目的は、数平均による単系繊維度が  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$  であり、単系繊維度  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$  の単系繊維度比率の和が60%以上であるナノファイバー集合体から形成されてなることを特徴とする人工皮革により達成される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ナノファイバーから形成される微細な立毛により、優れた吸湿性を備え、従来の極細繊維では得られたなかった極めてソフトな表面タッチと柔軟な風合いを有する人工皮革を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、さらに詳しく本発明について説明をする。

【0013】

本発明でいうポリマーとはポリエステルやポリアミド、またはポリオレフィンに代表される熱可塑性ポリマーやフェノール樹脂などのような熱硬化性ポリマー、DNAのような生体ポリマーのことをいうが、熱可塑性ポリマーが成型性の点から好ましい。中でもポリエステルやポリアミドに代表される重縮合系ポリマーは融点が高いものが多く、より好ましい。ポリマーの融点は165℃以上であるとナノファイバーの耐熱性が良好であり好ましい。例えば、ポリ乳酸（PLA）は170℃、ポリエチレンテレフタレート（PET）は255℃、ナイロン6（N6）は220℃である。また、ポリマーには粒子、難燃剤、帯電防止剤などの添加物を含有させていても良い。また、ポリマーの性質を損なわない範囲で他の成分が共重合されていても良い。

【0014】

本発明でいうナノファイバーとは、単系繊維度が  $8.0 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ （単系直径が1～250nm相当）の繊維をいうものであり、それが集合したものをナノファイバー集合体と言う。ここで、「集合したもの」とは、ナノファイバーの各単系が独立してフィラメントを形成している状態ではなく、複数のナノファイバー単系が絡まり合ってフィラメントを形成するような状態であることをいい、例えば、無数のナノファイバーがところどころ接合しながら繋がったような状態をいうものである。ここで、本発明の人工皮革に用いられるナノファイバーの繊維横断面写真の一例を図1に示す。

【0015】

本発明では、該ナノファイバー集合体の単系繊維度の平均値およびばらつきが重要である。これは、ナノファイバーの横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、同一断面内で無作為抽出した300本以上の単系直径を測定するが、これを少なくとも5カ所以上で行い、合計1500本以上の単系直径を測定することで求めることができる。単系同上の境界の一部が接合しているものについては、人工皮革の作成過程において、物理的もしくは化学的作用が単系の接合面に集中することにより、その接合面を境にして分離するものと考えることができる。すなわち、単系同士が接合している場合は、非接合面の断面から接合がない場合の最適な断面を推定し、単系直径を求めることができる。また、異形断面の繊維については、まず、単系の断面積を測定し、その面積を仮に断面が円の場合の面積とする。その面積から直径を算出することによって単系直径を求めることができる。ここで、単系繊維度の平均値は以下のようにして求める。まず、単系直径をnm単位で小数点の1桁目まで測定し、小数点以下を四捨五入する。その単系直径から単系繊維度を算出し、その単純な平均値を求める。これを「数平均による単系繊維度」と本発明では呼ぶ。

【0016】

本発明では、数平均による単系繊維度  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$ （単系直

10

20

30

40

50

径で40～200nm相当)であることが重要である。これは、従来の海鳥複合紡糸による超極細糸に比べ1/10～1/100という細さであり、従来の超極細糸とは全く異なる質感を持った人工皮革を得ることができるのである。しかし、単糸繊度が $1.3 \times 10^{-5}$ 未満であるとナノファイバー集合体が凝集し、ナノファイバーに開繊することが非常に困難となり、起毛品位が著しく低下し、目的の表面タッチも得ることができない。そのため、ナノファイバー集合体の数平均による単糸繊度は好ましくは $1.3 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-4}$  d t e x、より好ましくは $1.3 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5}$  d t e xである。

#### 【0017】

また、本発明で言う単糸繊度比率とは、以下のようにして求める。まず、測定した単糸直径から10nm刻みの頻度分布を作成する。単糸直径で10nm刻みとは、例えば単糸直径55～64nmのものは単糸直径60nm、また糸直径75～84nmのものは単糸直径80nmとして数えたことを意味している。

#### 【0018】

次いで、頻度分布上の10nm毎の単糸直径から換算される繊度と本数の積を $X_1 \sim X_n$ 、 $X_1 \sim X_n$ の総和をYとし、各繊度毎のXの値をYで割ることにより、各繊度の分率を求める。本発明で言う単糸繊度比率とは、この各繊度毎の繊度分率のことである。これが大きい単糸繊度成分が人工皮革の性質に対する寄与が大きいことを意味する。

#### 【0019】

例えば、数平均による単糸繊度が $1.1 \times 10^{-5}$  d t e x (約37nm相当)であるナノファイバー集合体が、単糸繊度 $3.2 \times 10^{-6}$  d t e x (約20nm相当)が50本と $3.9 \times 10^{-5}$  d t e x (約70nm相当)が15本で構成されていた場合、単糸繊度 $3.2 \times 10^{-6}$  d t e x (約20nm相当)の繊度比率は、 $3.2 \times 10^{-6} \times 50 / (3.2 \times 10^{-6} \times 50 + 3.9 \times 10^{-5} \times 15)$ の式により21%と算出することができる。また、単糸繊度 $3.9 \times 10^{-5}$  d t e x (約70nm相当)の繊度比率も同様の式から求められ、79%と算出することができる。人工皮革に対する寄与としては、繊度比率が大きい単糸繊度 $3.9 \times 10^{-5}$  d t e xの方が大きくなるのである。

#### 【0020】

本発明では、単糸繊度が $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4}$  d t e xの単糸繊度比率の和が60%以上であることが重要である。これにより、優れた風合いと吸湿性を発揮することができ、また製品の品質安定性も良好とすることができるのである。好ましくは、単糸繊度が $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4}$  d t e xの単糸繊度比率の和が75%以上であり、より好ましくは、 $1.3 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-4}$  d t e xの単糸繊度比率の和が75%以上であり、さらに好ましくは単糸繊度が $1.3 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5}$  d t e xの単糸繊度比率の和が75%以上である。

#### 【0021】

また、繊度ばらつきのもう一つの指標がナノファイバー集合体の単糸直径差が30nmの幅に入る単糸の繊度比率であるが、これは、中心繊度付近へのばらつきの集中度を意味しており、この単糸繊度比率が高いほどばらつきが小さいことを意味している。本発明では、単糸直径差が30nmの幅に入る単糸繊度比率が50%以上であることが好ましい。より好ましくは60%以上である。

#### 【0022】

さらに、本発明のナノファイバー人工皮革では、単糸同士に多数の数nm～100nm程度の隙間が生まれるため、多孔性材料のような特異的な性質を示す場合もある。

#### 【0023】

上記ナノファイバーを用いることにより、従来にはなかった柔軟な風合いと表面品位を有する人工皮革を得ることができるのである。

#### 【0024】

本発明のナノファイバー人工皮革に用いるポリマーアロイ繊維の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、以下のような方法を採用することができる。

#### 【0025】

10

20

30

40

50

すなわち、2種類以上の溶剤に対する溶解性の異なるポリマーをアロイ化したポリマーアロイ溶融体となし、これを紡糸した後、冷却固化して繊維化する。そして必要に応じて延伸・熱処理を施しポリマーアロイ繊維を得る。そして、易溶解性ポリマーを溶剤で除去することによりナノファイバー集合体を得ることができる。

#### 【0026】

ここで、ナノファイバー集合体の前駆体であるポリマーアロイ繊維中で易溶解性ポリマーが海（マトリックス）、難溶解性ポリマーが島（ドメイン）となし、その島サイズを制御することが重要である。ここで、島サイズは、ポリマーアロイ繊維の横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）観察し、直径換算で評価したものである。前駆体中での島サイズによりナノファイバーの直径がほぼ決定されるため、島サイズの分布はナノファイバーの直径分布に準じて設計される。このため、アロイ化するポリマーの混練が非常に重要であり、本発明では混練押出機や静止混練器等によって高混練することが好ましい。なお、単純なチップブレンド（特許文献1）では混練が不足するため、数十nmサイズで島を分散させることは困難である。

10

#### 【0027】

具体的に混練を行う際の日安としては、組み合わせるポリマーにもよるが、混練押出機を用いる場合は、2軸押出混練機を用いることが好ましく、静止混練器を用いる場合は、その分割数は100万以上とすることが好ましい。

#### 【0028】

また、島を数十nmサイズで超微分散させるには、ポリマーの組み合わせも重要である。

20

#### 【0029】

島ドメイン（ナノファイバー断面）を円形に近づけるためには、島ポリマーと海ポリマーは非相溶であることが好ましい。しかしながら、単なる非相溶ポリマーの組み合わせでは島ポリマーが充分超微分散化し難い。このため、組み合わせるポリマーの相溶性を最適化することが好ましいが、このための指標の一つが溶解度パラメータ（SP値）である。ここで、SP値とは（蒸発エネルギー／モル容積）<sup>1/2</sup>で定義される物質の凝集力を反映するパラメータであり、SP値が近いもの同士では相溶性が良いポリマーアロイが得られる可能性がある。SP値は種々のポリマーで知られているが、例えば「プラスチック・データブック」旭化成アミダス株式会社／プラスチック編集部共編、189ページ等に記載されている。2つのポリマーのSP値の差が1～9（MJ／m<sup>3</sup>）<sup>1/2</sup>であると、非相溶化による島ドメインの円形化と超微分散化が両立させやすく好ましい。例えば、N6とPETはSP値の差が6（MJ／m<sup>3</sup>）<sup>1/2</sup>程度であり好ましい例であるが、N6とPEはSP値の差が11（MJ／m<sup>3</sup>）<sup>1/2</sup>程度であり好ましくない例として挙げられる。

30

#### 【0030】

ポリマー同士の融点差が20℃以下であると、特に押出混練機を用いた混練の際、押出混練機中での融解状況に差を生じにくいため高効率混練しやすく、好ましい。また、熱分解や熱劣化し易いポリマーを1成分に用いる際は、混練や紡糸温度を低く抑える必要があるが、これにも有利となるのである。ここで、非晶性ポリマーの場合は融点が存在しないためビカッ軟化温度あるいは熱変形温度でこれに代える。

40

#### 【0031】

さらに、溶融粘度も重要であり、島を形成するポリマーの方を低く設定すると剪断力による島ポリマーの変形が起こりやすいため、島ポリマーの微分散化が進みやすくナノファイバー化の観点からは好ましい。ただし、島ポリマーを過度に低粘度にすると海化しやすくなり、繊維全体に対するブレンド比を高くできないため、島ポリマー粘度は海ポリマー粘度の1／10以上とすることが好ましい。

#### 【0032】

ポリマーアロイ中では、島ポリマーと海ポリマーが非相溶であるため、島ポリマー同士は凝集した方が熱力学的に安定である。しかし、島ポリマーを無理に超微分散化するために、このポリマーアロイでは通常の分散径の大きいポリマーブレンドに比べ、非常に不安

50

定なポリマー界面が多くなっている。このため、このポリマーアロイを単純に紡糸すると、不安定なポリマー界面が多いため、口金からポリマーを吐出した直後に大きくポリマー流が膨らむ「バラス現象」が発生したり、ポリマーアロイ表面の不安定化による曳糸性不良が発生し、糸の太細斑が過大となるばかりか、紡糸そのものが不能となる場合がある（超微分散ポリマーアロイの負の効果）。このような問題を回避するため、口金から吐出する際の、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力を低くすることが好ましい。ここで、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力はハーゲンポワズユの式（剪断応力（ $\text{dyne/cm}^2$ ）） $= R \times P / 2L$ ）から計算する。ここで  $R$ ：口金吐出孔の半径（ $\text{cm}$ ）、 $P$ ：口金吐出孔での圧力損失（ $\text{dyne/cm}^2$ ）、 $L$ ：口金吐出孔長（ $\text{cm}$ ）である。また  $P = (8L\eta Q / \pi R^4)$  であり、 $\eta$ ：ポリマー粘度（ $\text{poise}$ ）、 $Q$ ：吐出量（ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ）、 $\pi$ ：円周率である。例えば、通常のポリエステル溶融紡糸では口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は  $1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$  以上であるが、本発明で用いるポリマーアロイを溶融紡糸する際は、好ましくは  $1 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$  以下、より好ましくは  $1 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$  以下とすることが好ましい。このためには、口金孔径は大きく、口金孔長は短くする傾向であるが、過度にこれを行うと口金孔でのポリマーの計量性が低下し、織度斑や紡糸性悪化が発生してしまうため、吐出孔より上部にポリマー計量部を有する口金を用いることが好ましい。ポリマー計量部は、具体的には孔径を吐出孔より絞った部位とすることが好ましい。

#### 【0033】

また、溶融紡糸での曳糸性や紡糸安定性を十分確保する観点から、口金面温度は海ポリマーの融点から  $25^\circ\text{C}$  以上とすることが好ましい。

#### 【0034】

上記したように、本発明で用いる超微分散化したポリマーアロイを紡糸する際は、紡糸口金設計が重要であるが、糸の冷却条件も重要である。上記したようにポリマーアロイは非常に不安定な溶融流体であるため、口金から吐出した後に速やかに冷却固化させることが好ましい。このため、口金から冷却開始までの距離は  $1 \sim 15 \text{ cm}$  とすることが好ましい。ここで、冷却開始とは糸の積極的な冷却が開始される位置のことを意味するが、実際の溶融紡糸装置ではチムニー上端部でこれに代える。

#### 【0035】

数平均による単糸繊維度が  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ d tex}$  であり、単糸繊維度  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ d tex}$  の単糸繊維度比率の和が  $60\%$  以上であるナノファイバー集合体を製造するには、例えば、島ポリマーと海ポリマーは、非相溶であり、溶解度パラメータ（ $\text{SP}$  値）の差が  $1 \sim 9 (\text{MJ/m}^3)^{1/2}$ 、島ポリマー粘度が海ポリマーの  $1/10$  以上である組み合わせが好ましい。また、紡糸機は、吐出口上部にポリマー計量部を有した口金を用い、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は  $2 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$  以下とする。また、ポリマーの混練には、2軸押出混練機もしくは、分割数が  $100$  万以上の静止混練機を用いることが重要である。さらに、単糸繊維度が  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ d tex}$  の単糸繊維度比率の和が  $75\%$  以上であるナノファイバー集合体を製造するには、例えば、島ポリマーと海ポリマーは、非相溶であり、溶解度パラメータ（ $\text{SP}$  値）の差が  $2 \sim 8 (\text{MJ/m}^3)^{1/2}$ 、島ポリマー粘度が海ポリマーの  $1/10$  以上である組み合わせが好ましい。また、紡糸機は、吐出口上部にポリマー計量部を有した口金を用い、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は  $1.5 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$  以下とする。また、ポリマーの混練には、2軸押出混練機もしくは、分割数が  $100$  万以上の静止混練機を用いることが重要である。さらに、単糸繊維度が  $1.3 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-4} \text{ d tex}$  の単糸繊維度比率の和が  $75\%$  以上のナノファイバー集合体を製造するには、例えば、島ポリマーと海ポリマーは、非相溶であり、溶解度パラメータ（ $\text{SP}$  値）の差が  $3 \sim 7 (\text{MJ/m}^3)^{1/2}$ 、島ポリマー粘度が海ポリマーの  $1/10$  以上、ポリマー同士の融点差が  $20^\circ\text{C}$  以下である組み合わせが好ましい。また、紡糸機は、吐出口上部にポリマー計量部を有した口金を用い、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は  $1 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$  以下とする。また、ポリマーの混練には、2軸押出混練機もしくは、分割数が  $100$

方以上の静止混練機を用いることが重要である。

【0036】

さらに、単糸繊維度が  $1.3 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$  の単糸繊維度比率の和が 75% 以上のナノファイバー集合体を製造するには、例えば、島ポリマーと海ポリマーは、非相溶であり、溶解度パラメータ (S P 値) の差が  $3 \sim 6 (\text{M J} / \text{m}^3)^{1/2}$  以下、島ポリマー粘度が海ポリマーの  $1/10$  以上、ポリマー同士の融点差が  $20^\circ\text{C}$  以下である組み合わせが好ましい。また、紡糸機は、吐出口上部にポリマー計量部を有した口金を用い、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は  $1 \times 10^6 \text{ d y n e} / \text{c m}^2$  以下とする。また、ポリマーの混練には、2 軸押出混練機もしくは、分割数が 100 万以上の静止混練機を用いることが重要である。

10

【0037】

さらに例えば、曳糸性や紡糸安定性を高めるために、口金温度は海ポリマーの融点から  $25^\circ\text{C}$  以上、口金から冷却開始までの距離を  $1 \sim 15 \text{ c m}$  とし、糸の冷却を行うことが好ましい。

【0038】

また、繊維度比率で 50% 以上が単糸直径差で  $30 \text{ n m}$  の幅に入る繊維からなるナノファイバー集合体を製造するには、例えば、島ポリマーと海ポリマーは、非相溶であり、ポリマーの海島比において海成分が 50 重量% 以上、溶解度パラメータ (S P 値) の差が  $1 \sim 9 (\text{M J} / \text{m}^3)^{1/2}$ 、島ポリマー粘度が海ポリマーの  $1/8$  以上、ポリマー同士の融点差が  $20^\circ\text{C}$  以下である組み合わせが好ましい。また、紡糸機は、吐出口上部にポリマー計量部を有した口金を用い、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は  $1.5 \times 10^6 \text{ d y n e} / \text{c m}^2$  以下とする。また、ポリマーの混練には、2 軸押出混練機もしくは、分割数が 100 万以上の静止混練機を用いることが重要である。さらに例えば、曳糸性や紡糸安定性を高めるために、口金温度は海ポリマーの融点から  $25^\circ\text{C}$  以上、口金から冷却開始までの距離を  $1 \sim 15 \text{ c m}$  とし、糸の冷却を行うことが好ましい。さらに、繊維度比率で 60% 以上が単糸直径差で  $30 \text{ n m}$  の幅に入る繊維からなるナノファイバー集合体を製造するには、島ポリマーと海ポリマーは、非相溶であり、ポリマーの海島比において海成分が 70% 以上、溶解度パラメータ (S P 値) の差が  $3 \sim 8 (\text{M J} / \text{m}^3)^{1/2}$ 、島ポリマー粘度が海ポリマーの  $1/7$  以上、ポリマー同士の融点差が  $20^\circ\text{C}$  以下である組み合わせが好ましい。また、紡糸機は、吐出口上部にポリマー計量部を有した口金を用い、口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力は  $1 \times 10^6 \text{ d y n e} / \text{c m}^2$  以下とする。また、ポリマーの混練には、2 軸押出混練機もしくは、分割数が 100 万以上の静止混練機を用いることが重要である。さらに例えば、曳糸性や紡糸安定性を高めるために、口金温度は海ポリマーの融点から  $25^\circ\text{C}$  以上、口金から冷却開始までの距離を  $1 \sim 15 \text{ c m}$  とし、糸の冷却を行うことが好ましい。

20

30

【0039】

紡糸速度は特に限定されないが、紡糸過程でのドラフトを高くする観点から高速紡糸ほど好ましい。紡糸ドラフトとしては 100 以上とすることが、得られるナノファイバー直径を小さくする観点から好ましい。

【0040】

また、紡糸されたポリマーアロイ繊維には延伸・熱処理を施すことが好ましいが、延伸の際の予熱温度は島ポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上の温度することで、糸斑を小さくすることができ好ましい。

40

【0041】

本製造方法は、以上のようなポリマーの組み合わせ、紡糸・延伸条件の最適化を行うことで、島ポリマーが数十  $\text{n m}$  に超微分散化し、しかも糸斑の小さなポリマーアロイ繊維を得ることを可能にするものである。このようにして糸長手方向に糸斑の小さなポリマーアロイ繊維を前駆体とすることで、ある断面だけでなく長手方向のどの断面をとっても単糸繊維ばらつきの小さなナノファイバー集合体とすることができるのである。

【0042】

50



ナノファイバー集合体の強度は  $1 \text{ cN/dtex}$  以上であれば繊維製品の力学物性を向上させるため好ましい。ナノファイバー集合体の強度は、より好ましくは  $2 \text{ cN/dtex}$  以上である。また、ナノファイバー集合体の収縮率は用途に応じて調整可能であるが、 $140^\circ\text{C}$  乾熱収縮は  $10\%$  以下であることが好ましい。

#### 【0043】

本発明のナノファイバー人工皮革は、 $0.1 \text{ dtex}$  程度の繊維から人工皮革を製造する際の従来公知の方法を採用して製造することができる。

#### 【0044】

ここで、ナノファイバー人工皮革の製造方法を例に上げると、上述の方法で得られた、繊維度が  $15 \text{ dtex}$  以下、好ましくは  $1 \sim 10 \text{ dtex}$  のポリマーアロイ繊維を用いてステープルを作製し、抄紙法もしくは、従来から知られているカード、クロスラッパまたは、ランダムウェッパなど常法によりウェブを形成する。得られたウェブの厚さ方向に対して、好ましくは  $500 \sim 3000 \text{ 本/cm}^2$ 、特に好ましくは  $800 \sim 2000 \text{ 本/cm}^2$  のバープ貫通パンチング本数でニードルパンチングを施し、ポリマーアロイ繊維を絡合させ、不織布を作製する。バープ貫通パンチング本数が  $500 \text{ 本/cm}^2$  未満では、不織布の絡合が不十分となり強度不足となるため好ましくない。また、バープ貫通パンチング本数が  $3000 \text{ 本/cm}^2$  よりも多くなると、ニードルパンチングを過剰に受け、絡合繊維の損傷が大きくなり、不織布にヘタリが発生するため好ましくない。ここで、バープ貫通パンチング本数とは、使用するニードルとして少なくとも1つのバープを有するものを使用し、ニードルがウェブの厚さ方向に貫通する深さでパンチングを行ったときの打ち込み本数を  $1 \text{ cm}^2$  当たりの値に換算した数値をいう。ニードルパンチングを施すことにより、不織布を構成する繊維を不織布の厚さ方向へ配向を増加させ、人工皮革表面の品位およびタッチを向上させることができるため好ましい。絡合方法としては、その他に高圧水流を用いる方法、あるいはニードルパンチングと高圧水流を用いる方法とを併用する方法などを用いることができる。

#### 【0045】

また、ニードルパンチ、高圧水流などにより、不織布を形成する際に、ウェブと繊維編物を用いて絡合一体化させた不織布とすることは、人工皮革に強度・ドレープ感を付与するため好ましい。繊維編物は、平編、平織、紗織など、どのような組織を用いても構わない。繊維編物を構成する糸としては、どのような繊維を用いても構わないが、ポリエステルやポリアミドなどの合成繊維は繊維度、物性などを自由に変えられるため好ましい。絡合にニードルパンチを用いる場合、糸条の撚数は、 $700 \text{ T/m}$  以上であり、 $1000 \text{ T/m}$  以上  $4000 \text{ T/m}$  以下が好ましく、 $2000 \text{ T/m}$  以上  $3000 \text{ T/m}$  以下がより好ましい。撚数が  $700 \text{ T/m}$  未満だと、ニードルパンチング中の刺激による糸の損傷が大きくなるので好ましくなく、撚数が  $4000 \text{ T/m}$  を越えると、撚糸の加工限界と経済性の点で好ましくない。

#### 【0046】

得られた不織布中の海成分を除去し、ナノファイバー不織布とするには、海成分の溶剤を用いて除去する方法を取ることができる。溶剤としては例えば、海成分がポリエステルの場合は水酸化ナトリウム、ポリスチレンの場合はトリクレンなどを用いることができるが、水溶液系のものを用いることが環境負荷を低減する観点から好ましい。また、海成分を除去する際に補強剤を用いることができ、補強剤としては、エマルジョン系ポリウレタンやPVAなどを用いることができる。

#### 【0047】

次に、高分子弾性体の溶液もしくはエマルジョンの付与処理については含浸法、スプレー法、コーティング法等を施したものを熱による乾式凝固法、水等による湿式凝固法、適宜スチーム処理等の常法で処理することができる。高分子弾性体の総付与量はシート構成繊維に対し  $10 \sim 70$  重量%付与するのが好ましい。高分子弾性体の付着量が  $10\%$  以下であると人工皮革の耐摩耗性が低下し、 $70\%$  以上だと風合いが硬くなりやすいため好ましくない。また、高分子弾性体用の添加剤として、紫外線吸収剤や酸化防止剤などを使用

することは、耐光性および耐久性を向上させることができるため好ましい。

#### 【0048】

本発明において、高分子弾性体を付与した後、必要に応じ、スライス、バフイングすることにより人工皮革用基材を得ることができる。表面をバフイングすることにより、表面に立毛を形成させ、人工皮革の風合いをより向上させることができる。繊維立毛面を形成させる方法は、サンドペーパー、針布などによるバフイングなど通常の方法を用いることができる。

#### 【0049】

この基材は必要に応じて、通常用いられる染色加工、もみ処理などによる風合い加工、その他、柔軟剤などの機能性付与剤を処理することによる仕上げ加工を施すことができる。

#### 【実施例】

#### 【0050】

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の物性値の測定は以下の方法を用いた。

#### 【0051】

##### A. ポリマーの溶融粘度

東洋精機キャピログラフ1Bによりポリマーの溶融粘度を測定した。また、サンプル投入から測定開始までのポリマーの貯留時間は10分とした。なお、混連を紡糸に直結した場合には、口金下10cmで水により吐出ポリマーを急冷して得たガットを集めて、ポリマーアロイの溶融粘度測定用サンプルとした。

#### 【0052】

##### B. 融点

Perkin Elmer DSC-7を用いて2nd runでポリマーの融解を示すピークトップ温度をポリマーの融点とした。この時の昇温速度は16℃/分、サンプル量は10mgとした。

#### 【0053】

##### C. 口金吐出孔での剪断応力

口金孔壁とポリマーとの間の剪断応力はハーゲンポワズユの式（剪断応力（ $\text{dyne/cm}^2$ ）） $= R \times P / 2L$ ）から計算する。ここでR：口金吐出孔の半径（cm）、P：口金吐出孔での圧力損失（ $\text{dyne/cm}^2$ ）、L：口金吐出孔長（cm）である。また $P = (8L\eta Q / \pi R^4)$ であり、 $\eta$ ：ポリマー粘度（poise）、Q：吐出量（ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ）、 $\pi$ ：円周率である。

#### 【0054】

##### D. TEMによる繊維横断面観察

海成分溶出後のナノファイバー不織布をエポキシ樹脂で包埋し、横断面方向に超薄切片を切り出して、透過型電子顕微鏡（TEM）で繊維横断面を観察した。また、ナイロンはリンタングステン酸で金属染色した。

#### 【0055】

TEM装置：日立社製H-7100FA型

##### E. ナノファイバーの数平均による単糸繊維度、直径

単糸繊維度の平均値は以下のようにして求める。すなわち、TEMによるナノファイバー不織布横断面写真を画像処理ソフト（WINROOF）を用いて単糸直径をnm単位で小数点の1桁目まで測定し、小数点以下を四捨五入し単糸直径とする。その単糸直径から単糸繊維度を算出し、その単純な平均値を求めた。これを「数平均による単糸繊維度」とした。このとき、平均に用いるナノファイバー数は同一横断面内で無作為抽出した300本以上の単糸直径を測定する。これを少なくとも5カ所で行い、合計1500本以上の単糸直径を用いて計算した。

#### 【0056】

##### F. ナノファイバーの単糸繊維度比率

10

20

30

40

50

ナノファイバーの単糸繊維度比率は、以下のようにして評価する。すなわち、測定した単糸直径から10nm刻みで頻度分布を作成し、頻度分布上の10nm毎の単糸直径から換算される繊維度と本数の積を $X_1 \sim X_n$ 、 $X_1 \sim X_n$ の総和をYとし、各繊維度毎のXの値をYで割ることにより、各繊維度毎の繊維度分率を求める。この各繊維度毎の繊維度分率を単糸繊維度比率とする。

#### 【0057】

##### G. ナノファイバーの直径ばらつき幅

ナノファイバーの直径ばらつき幅は以下のようにして評価する。すなわち、ナノファイバーの単糸直径の中心値付近で単糸直径差が30nmの幅に入る単糸の繊維度比率で評価する。これは、中心繊維度付近へのばらつきの集中度を意味しており、この繊維度比率が高いほどばらつきが小さいことを意味している。これも上記数平均による単糸繊維度を求める際に使用したデータを用いた。

#### 【0058】

##### H. 力学特性

ポリマーアロイ繊維10mの重量を $n = 5$ 回測定し、これの平均値から繊維度(dtex)を求めた。そして、室温(25℃)で、初期試料長=200mm、引っ張り速度=200mm/分とし、JIS L1013に示される条件で荷重-伸長曲線を求めた。次に破断時の荷重値を初期の繊維度で割り、それを強度とし、破断時の伸びを初期試料長で割り伸度として強伸度曲線を求めた。

#### 【0059】

##### 実施例1

溶融粘度2120poise(262℃、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点220℃のN6(20重量%)と溶融粘度3100poise(262℃、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点225℃のイソフタル酸を8mol%、ビスフェノールAを4mol%共重合した融点225℃の共重合PET(80重量%)を2軸押し出し混練機で260℃で混練してポリマーアロイチップを得た。このポリマーアロイを275℃の溶融部2で溶融し、紡糸温度280℃のスピンブロック3に導いた。そして、限界濾過径15μmの金属不織布でポリマーアロイ溶融体を濾過した後、口金温度262℃とした口金5から溶融紡糸した(図7)。この時、口金としては図8に示すように吐出孔上部に直径0.3mmの計量部12を備えた、吐出孔径14が0.7mm、吐出孔長13が1.75mmのものを用いた。そして、このときの単孔あたりの吐出量は1.0g/分とした。このときの口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $7.1 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ (ポリマーアロイの粘度は1700poise、262℃、剪断速度416sec<sup>-1</sup>)と充分低いものであった。さらに、口金下面から冷却開始点(チムニー6の上端部)までの距離は9cmであった。吐出された糸条は20℃の冷却風で1mにわたって冷却固化され、口金5から1.8m下方に設置した給油ガイド8で給油された後、非加熱の第1引き取りローラー9および第2引き取りローラー10を介して900m/分で巻き取られた。このときの紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを第1ホットローラー17の温度を90℃、第2ホットローラー18の温度を130℃として延伸熱処理した(図9)。このとき、第1ホットローラー17と第2ホットローラー18間の延伸倍率を3.0倍とした。得られたポリマーアロイ繊維は128dtex、36フィラメント、強度4.1cN/dtex、伸度37%の優れた特性を示した。また、得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、共重合PETが海(薄い部分)、N6(濃い部分)が島の海島構造を示し(図2)、島N6の数平均による直径は40nmであり、N6が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

#### 【0060】

このポリマーアロイ繊維に捲縮付与およびカットを行いカット長51mmの原綿を得た。該原綿を用い、カーディングおよびラッピングを施すことにより繊維積層ウェブとし、さらにニードルパンチを2500本/cm<sup>2</sup>施し、日付800g/cm<sup>2</sup>の不織布を得た。

10

20

30

40

50

## 【0061】

該不織布を90℃の3%水酸化ナトリウム水溶液にて2時間浸漬することでポリマーアロイ繊維中の共重合PETの99%以上を加水分解除去した。これにより得られた、ナノファイバー不織布を酢酸で中和後、水洗、乾燥を行い、TEMによりナノファイバー不織布の横断面を観察したところ、このナノファイバーの数平均による単糸繊度は $1.5 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$  (43 nm)と従来にない細さであった。また、単糸繊度が $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ d t e x}$  (単糸直径で40~200 nm)の単糸繊度比率の和は100%であり、特に単糸直径で25~54 nmの間に入る単糸繊度比率は72%であり、単糸繊度のばらつきはごく小さいものであった。TEM写真から解析したナノファイバーの単糸直径および単糸繊度のヒストグラムを図3、4に示す。

10

## 【0062】

次に該シートをカチオン系界面活性剤で強制乳化されたポリカーボネート系水分散型ポリウレタンと会合型感熱ゲル化剤の混合液に浸漬した後、シート中の繊維重量に対してポリウレタン固形分が25重量%となるようにマングルロールで絞り、さらに、スチームを吹き込んで100℃に保った密閉容器中で10分間静置した。その後、該シートを取り出し、熱風乾燥機にて100℃で乾燥し水分を蒸発・除去した。

## 【0063】

得られたシート状物の表面を400メッシュのサンドペーパーで軽くバフニング処理を行ない、この起毛シートを液流染色機にて染色し、仕上げ剤処理を行なった。こうして得られたシートは、従来の極細繊維では到達し得なかった微細な立毛を有し、極めてソフトな表面タッチであった。

20

## 【0064】

## 実施例2

N6を熔融粘度5000 poise (262℃、剪断速度121.6 sec<sup>-1</sup>)、融点220℃のN6 (20重量%)とした以外は実施例1と同様に熔融紡糸を行った。このときの口金孔壁とポリマーの間の剪断応力は $8.3 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$  (ポリマーアロイの粘度は2000 poise、262℃、416 sec<sup>-1</sup>)として実施例1と同様に熔融紡糸を行い、ポリマーアロイ未延伸糸を得た。このときの紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これをやはり実施例1と同様に延伸・熱処理して128 d t e x、36フィラメント、強度4.5 cN/d t e x、伸度37%のポリマーアロイ繊維を得た。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1と同様に、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は60 nmであり、N6が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

30

## 【0065】

このポリマーアロイ繊維を用いて実施例1と同様の原綿とした。該原綿を用いカーディンおよびラッピングを施すことにより繊維積層ウェブとし、繊度80 d t e x - 72 f、撚数2500 T/mのN6の強撚糸を繊維密度タテ×ヨコ=40×35本/cmに織り上げた平織の織物を繊維積層ウェブの片面に重ね、2500本/cm<sup>2</sup>のニードルパンチを行い、織物が絡合一体化した目付830 g/cm<sup>2</sup>の不織布シートを作製した。

40

## 【0066】

このシートにジメチルホルムアミド系のポリエステル-ポリエーテル系ポリウレタンを固形分として対島繊維当たり約30部となるように含浸し、湿式凝固した。

## 【0067】

このシートを実施例1と同様にアルカリ処理を行い海成分を加水分解した後、マングル圧搾を繰り返し行い、酢酸で中和し、水洗および乾燥を行い、ナノファイバー絡合体に高分子弾性体が付与されたシートを得た。

## 【0068】

このシートをプレスロールによりヒートプレスを行なった。次いで、ジメチルホルムアミドの90重量%水溶液中に浸漬すると共に圧縮し、その後、水中に浸漬し溶剤除去を行

50

い、乾燥した。得られたシートの織物面と反対側の表面を400メッシュのサンドペーパーで起毛を行ない、この起毛シートを液流染色機を用いて染色し、仕上げ剤処理を行なった。

#### 【0069】

かくして得られたシートは、ヌバックライクな外観であり、適度なドレープ性を持ち、緻密な立毛により極めてソフトな表面タッチであった。

#### 【0070】

ここで得られたヌバック調人工皮革をジメチルホルムアミド溶液中に浸漬し、ポリウレタン成分を除去した後、TEMによりナノファイバー不織布の横断面を観察し、ナノファイバーの単糸繊維ばらつきを解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸直径繊維は $3.4 \times 10^{-5} \text{ d t e x } (65 \text{ nm})$ と従来にない細さであった。

10

#### 【0071】

##### 実施例3

実施例1で用いたN6と共重合PETを図11の装置を用いて別々に270℃で熔融した後、ポリマー融液を紡糸温度を280℃のスピンブロック3に導いた。そして、紡糸パック4内に装着した静止混練器22（東レエンジニアリング社製“ハイミキサー”）を用いて2種のポリマーを104万分割して充分混合した後、実施例1同様に熔融紡糸を行った。このときのポリマーのブレンド比はN6が20重量%、共重合PETが80重量%であった。この未延伸糸にやはり実施例1と同様に延伸・熱処理を施した。得られたポリマーアロイ繊維は $120 \text{ d t e x}$ 、12フィラメント、強度 $3.9 \text{ c N} / \text{ d t e x}$ 、伸度38%であった。このポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1同様、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による繊維は $2.2 \times 10^{-5} \text{ d t e x } (52 \text{ nm})$ であり、N6が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

20

#### 【0072】

このポリマーアロイ繊維を用いて実施例2と同様に不織布を作成したところ、得られたシートは、ヌバックライクな外観であり、適度なドレープ感を持ち、緻密な立毛により極めてソフトな表面タッチであった。

#### 【0073】

また、得られたヌバック調人工皮革を実施例2と同様にジメチルホルムアミドで処理し、TEMによりナノファイバー不織布の横断面を観察し、ナノファイバーの単糸繊維ばらつきを解析した結果、ナノファイバーの数平均による単糸繊維は $2.3 \times 10^{-5} \text{ d t e x } (54 \text{ nm})$ と従来にない細さであり、単糸繊維ばらつきも非常に小さいものであった。

30

#### 【0074】

##### 実施例4

実施例1で用いたN6と共重合PETを図12の装置を用いて270℃の2軸押出混練機で熔融混練した後、ポリマー融液を紡糸温度を280℃のスピンブロック3に導いた。そして、実施例1同様に熔融紡糸を行った。このときのポリマーのブレンド比はN6が20重量%、共重合PETが80重量%であった。この未延伸糸にやはり実施例1同様に延伸・熱処理を施した。得られたポリマーアロイ繊維は $120 \text{ d t e x}$ 、12フィラメント、強度 $3.9 \text{ c N} / \text{ d t e x}$ 、伸度38%であった。このポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1同様、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による単糸繊維は $2.3 \times 10^{-5} \text{ d t e x } (54 \text{ nm})$ であり、N6が超微分散化したポリマーアロイ繊維が得られた。

40

#### 【0075】

このポリマーアロイ繊維を実施例1と同様に処理し、人工皮革を作成したところ、従来の極細繊維では到達し得なかった微細な立毛を有し、極めてソフトな表面タッチであった。

#### 【0076】

なお、海成分除去後のナノファイバー不織布の横断面を実施例1と同様にTEMで観察

50

したところ、ナノファイバーの数平均による単糸繊度は  $2.5 \times 10^{-5} \text{ d t e x}$  ( $56 \text{ nm}$ ) と従来にない細さであり、単糸繊度ばらつきも非常に小さいものであった。

#### 【0077】

##### 比較例 1

溶融粘度  $500 \text{ ポイズ}$  ( $280^\circ\text{C}$ 、 $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点  $220^\circ\text{C}$  の N6 と溶融粘度  $2100 \text{ ポイズ}$  ( $280^\circ\text{C}$ 、 $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点  $255^\circ\text{C}$  の PET を N6 ブレンド比を 20 重量% となるようにチップブレンドした後、 $290^\circ\text{C}$  で溶融し、紡糸温度を  $296^\circ\text{C}$ 、口金温度  $280^\circ\text{C}$ 、口金孔数 36、吐出孔径  $0.30 \text{ mm}$ 、吐出孔長  $0.50 \text{ mm}$  のずん胴口金として実施例 1 と同様に溶融紡糸を行い、紡糸速度  $1000 \text{ m/分}$  で未延伸糸を巻き取った。ただし、単純なチップブレンドであり、ポリマー同士の融点差も大きいため N6 と PET のブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることができなかった。このポリマーアロイ繊維を第 1 ホットローラー 17 の温度を  $85^\circ\text{C}$ 、延伸倍率 3 倍として実施例 1 と同様に延伸を行い、 $100 \text{ d t e x}$ 、36 フィラメントの延伸糸を得た。

10

#### 【0078】

このポリマーアロイ繊維を実施例 1 と同様に処理して人工皮革とし、液流染色機にて染色し、仕上げ剤処理を行なった。こうして得られたシートは、従来の極細繊維での風合いと表面品位のものであり、本発明のような独特の表面タッチを有するものではなかった。

#### 【0079】

また、脱海後不織布の TEM による繊維横断面観察の結果、単糸繊度が  $1.3 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-1} \text{ d t e x}$  (単糸直径  $400 \text{ nm} \sim 4 \mu\text{m}$ ) であり、これの数平均による単糸繊度は  $8 \times 10^{-3} \text{ d t e x}$  (単糸直径  $1.0 \mu\text{m}$ ) と大きいものであった。

20

#### 【0080】

##### 比較例 2

溶融粘度  $3950 \text{ ポイズ}$  ( $262^\circ\text{C}$ 、 $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点  $220^\circ\text{C}$  の N6 と溶融粘度  $560 \text{ ポイズ}$  ( $262^\circ\text{C}$ 、 $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点  $105^\circ\text{C}$  の PE とを N6 ブレンド比を 65 重量% となるようにチップブレンドした後、図 10 の装置を用い、1 軸押出混練機 21 の温度を  $260^\circ\text{C}$  として溶融した後、口金孔数 12、吐出孔径  $0.30 \text{ mm}$ 、吐出孔長  $0.50 \text{ mm}$  のずん胴口金として実施例 1 と同様に溶融紡糸を行った。ただし、N6 と PE のブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることができなかった。このポリマーアロイ繊維を実施例 1 と同様に延伸・熱処理を行い、 $82 \text{ d t e x}$ 、12 フィラメントの延伸糸を得た。このときの延伸倍率は 2.0 倍とした。

30

#### 【0081】

この糸を用いて実施例 1 と同様に不織布とし、カルボキシル基を骨格に含む自己乳化型ポリエーテル系水分散型ポリウレタン分散液を浸し、マングルロールで絞ってポリウレタン固形分が不織布に対して 15% になるように調節した後、 $100^\circ\text{C}$  にて熱風乾燥機で乾燥せしめシート状物を得た。次いで、 $85^\circ\text{C}$  のトルエンにより 1 時間以上 PE を溶出処理し PE の 99% 以上を除去した。

40

#### 【0082】

次に該シートをカチオン系界面活性剤で強制乳化されたポリカーボネート系水分散型ポリウレタンと会合型感熱ゲル化剤の混合液に浸漬した後、シート中の繊維重量に対してポリウレタン固形分が 20 重量% となるようにマングルロールで絞り、さらに、スチームを吹き込んで  $100^\circ\text{C}$  に保った密閉容器中で 10 分間静置した。その後、該シートを取り出し、熱風乾燥機にて  $100^\circ\text{C}$  で乾燥し水分を蒸発・除去した。

#### 【0083】

得られたシート状物の表面を 400 メッシュのサンドペーパーで軽くバフイング処理を行ない、この起毛シートを液流染色機にて染色し、仕上げ剤処理を行なった。こうして得られたシートは、従来の極細繊維での風合いと表面品位のものであり、本発明のような独

50

特の表面タッチを有するものではなかった。

【0084】

また、実施例2と同様にポリウレタンを除去し、N6単独糸としたものをTEMにより繊維横断面観察を行ったところ、単糸繊維度が $2.0 \times 10^3 \sim 7.2 \times 10^2 \text{ d t e x}$ （単糸直径 $500 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ ）であり、これの数平均による単糸繊維度は $8.0 \times 10^3 \text{ d t e x}$ （単糸直径 $1.0 \mu\text{m}$ ）と大きいものであった。

【0085】

比較例3

熔融粘度 $1500$ ポイズ（ $262^\circ\text{C}$ 、 $121.6 \text{ sec}^{-1}$ ）、融点 $220^\circ\text{C}$ のN6と熔融粘度 $1450$ ポイズ（ $262^\circ\text{C}$ 、 $121.6 \text{ sec}^{-1}$ ）、融点 $105^\circ\text{C}$ のPEとをN6ブレンド比を $20$ 重量%となるようそれぞれのポリマーを計量しながら2軸押し出し混練機に導く図12の装置を用い、比較例2と同様に熔融紡糸を行った。ただし、N6とPEのブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかった。このポリマーアロイ繊維を実施例1と同様に延伸・熱処理を行い、 $82 \text{ d t e x}$ 、 $12$ フィラメントの延伸糸を得た。このときの延伸倍率は $2.0$ 倍とした。

【0086】

この糸を用いて実施例2と同様にウェブと織物を絡合一体化させた不織布とし、このシートにDMF系のポリエステル-ポリエーテル系ポリウレタンを固形分として対島繊維当たり約 $40$ 部となるように含浸し、湿式凝固した。

【0087】

このシートを実施例1と同様にアルカリ処理を行い海成分を加水分解した後、マングル圧搾を繰り返し行い、酢酸で中和し、水洗および乾燥を行い、ナノファイバー絡合体に高分子弾性体が付与されたシートを得た。

【0088】

このシートをプレスロールによりヒートプレスを行なった。次いで、ジメチルホルムアミドの $90$ 重量%水溶液中に浸漬すると共に圧縮し、その後、水中に浸漬し溶剤除去を行い、乾燥した。得られたシートをスライスし、非スライス面を $400$ メッシュのサンドペーパーで起毛を行ない、この起毛シートを液流染色機を用いて染色し、仕上げ剤処理を行なった。

このシートにDMF系のポリエステル-ポリエーテル系ポリウレタンを固形分として対島繊維当たり約 $30$ 部となるように含浸し、湿式凝固した。

【0089】

このシートを比較例2と同様に海成分を溶出した後、プレスロールによりヒートプレスを行なった。次いで、ジメチルホルムアミドの $90$ 重量%水溶液中に浸漬すると共に圧縮し、その後、水中に浸漬し溶剤除去を行い、乾燥した。得られたシートをスライスし、非スライス面を $400$ メッシュのサンドペーパーで起毛を行ない、この起毛シートを液流染色機を用いて染色し、仕上げ剤処理を行なった。

【0090】

こうして得られた人工皮革は、従来の極細繊維での風合いと表面品位のものであり、本発明のような独特の表面タッチを有するものではなかった。

【0091】

また、実施例2と同様にポリウレタンを除去し、N6単独糸としたものをTEMにより繊維横断面観察を行ったところ、単糸繊維度が $8.0 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ d t e x}$ （単糸直径が $100 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ ）であり、これの数平均による単糸繊維度は $1.2 \times 10^{-3} \text{ d t e x}$ （単糸直径 $384 \text{ nm}$ ）と大きいものであった（図5、6）。

【0092】

以上の各実施例、各比較例について、条件と費用か結果を表1と表2にまとめて示した。

【0093】

10

20

30

40

50

【表 1】

	島ポリマー			海ポリマー			混練順序	吐出孔 剪断応力 (dyne/cm <sup>2</sup> )
	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)	ポリマー	熔融粘度 (poise)	比 (wt%)		
実施例 1	N 6	2120	20	共重合PET	3100	80	—	$7.1 \times 10^5$
実施例 2	N 6	5000	20	共重合PET	3100	80	—	$8.3 \times 10^5$
実施例 3	N 6	530	20	共重合PET	3100	80	紡糸ノック内	$5.8 \times 10^5$
実施例 4	N 6	530	20	共重合PET	3100	80	紡糸ノック前	$5.8 \times 10^5$
比較例 1	N 6	500	20	P E T	2100	80	—	$4.1 \times 10^6$
比較例 2	N 6	3950	65	P E	560	35	—	$6.4 \times 10^6$
比較例 3	N 6	1500	20	P E	1450	80	—	$4.0 \times 10^6$

10

【 0 0 9 4 】

【表 2】

	数平均		ばらつき		強度 (cN/dtex)
	直径 (nm)	繊度 (dtex)	繊度比率 (%)	範囲 直径範囲：繊度比率	
実施例 1	43	$1.5 \times 10^{-5}$	100	25~54nm：72%	2.2
実施例 2	65	$3.4 \times 10^{-5}$	100	55~84nm：70%	2.4
実施例 3	54	$2.3 \times 10^{-5}$	100	35~64nm：72%	2.0
実施例 4	56	$2.5 \times 10^{-5}$	100	45~74nm：70%	2.0
比較例 1	1000	$8.0 \times 10^{-3}$	0	985~1014nm：10%	—
比較例 2	1000	$8.0 \times 10^{-3}$	0	985~1014nm：10%	—
比較例 3	384	$1.2 \times 10^{-3}$	2	365~394nm：10%	—

20

繊度比率：単糸繊度が  $1.3 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-4}$  dtex の範囲の繊度比率（単糸  
繊度比率）

範囲：直径差 30 nm の間の繊度比率

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 5 】

【図 1】実施例 1 のナイロンナノファイバーの集合体繊維横断面を示す TEM 写真である。

【図 2】実施例 1 のポリマーアロイ繊維の横断面を示す TEM 写真である。

【図 3】実施例 1 のナノファイバーの単糸繊度ばらつきをあらわす図である。

30

【図 4】実施例 1 のナノファイバーの単糸繊度ばらつきをあらわす図である。

【図 5】比較例 3 の超極細糸の単糸繊度ばらつきをあらわす図である。

【図 6】比較例 3 の超極細糸の単糸繊度ばらつきをあらわす図である。

【図 7】紡糸機の 1 例を示す概略図である。

【図 8】口金の 1 例を示す概略図である。

【図 9】延伸機の 1 例を示す概略図である。

【図 10】紡糸機の 1 例を示す概略図である。

【図 11】紡糸機の 1 例を示す概略図である。

【図 12】紡糸機の 1 例を示す概略図である。

40

【符号の説明】

【 0 0 9 6 】

1：ホッパー

2：溶融部

3：スピンプロック

4：紡糸パック

5：口金

6：チムニー

7：糸条

8：集束給油ガイド

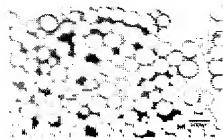
9：第 1 引き取りローラー

50

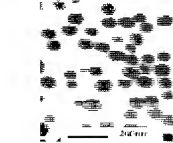


- 10：第2引き取りローラー
- 11：巻き取り糸
- 12：計量部
- 13：吐出孔長
- 14：吐出孔径
- 15：未延伸糸
- 16：フィードローラー
- 17：第1ホットローラー
- 18：第2ホットローラー
- 19：第3ローラー（室温）
- 20：延伸糸
- 21：1軸押出混練機
- 22：静止混練器
- 23：2軸押出混練機
- 24：チップ計量装置

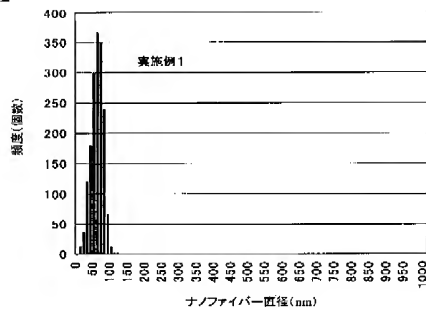
【図1】



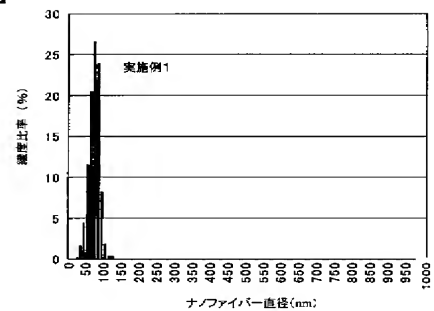
【図2】



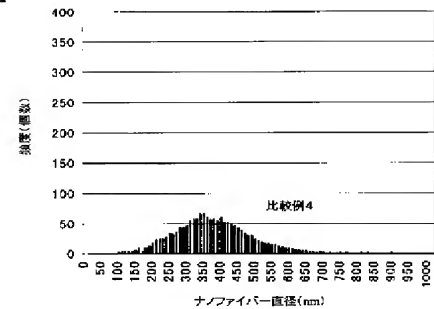
【図3】



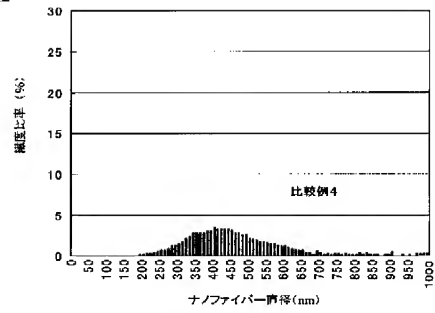
【図4】



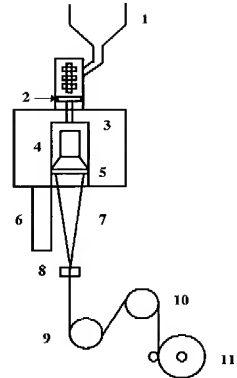
【図5】



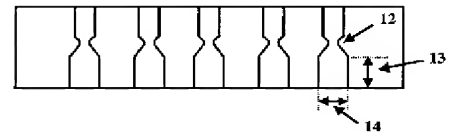
【図 6】



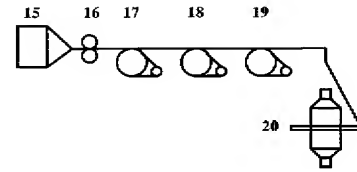
【図 7】



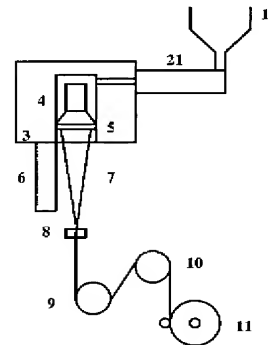
【図 8】



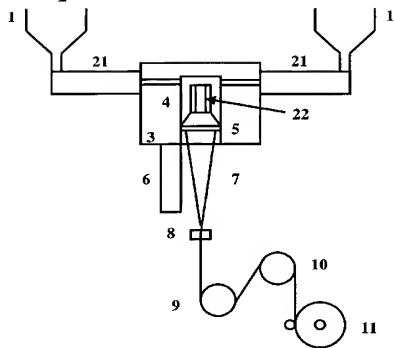
【図 9】



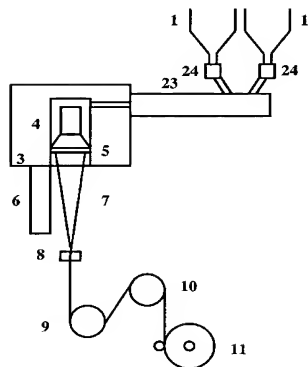
【図 10】



【図 11】



【図 12】



**PAT-NO:** JP02004256983A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2004256983 A  
**TITLE:** ARTIFICIAL LEATHER  
COMPRISING NANO FIBER  
**PUBN-DATE:** September 16, 2004

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
SHIMOYAMA, SATORU	N/A
OCHI, TAKASHI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TORAY IND INC	N/A

**APPL-NO:** JP2004025131  
**APPL-DATE:** February 2, 2004

**PRIORITY-DATA:** 2003027987 (February 5, 2003)

**INT-CL (IPC):** D06N003/00 , D06M011/00 , D06M011/38 ,  
D01F006/92

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an artificial leather having an extremely soft touch of surface and a flexible feeling not available in conventional fine fibers, by a delicate plush-

**forming.**

**SOLUTION:** The artificial leather of nano fibers comprises aggregates of nano fibers having number average monofilament fineness of  $1.3 \times 10^{-5}$ - $3.2 \times 10^{-4}$  dtex and the sum of the monofilaments with monofilament fineness of  $1.3 \times 10^{-5}$ - $3.2 \times 10^{-4}$  dtex in the monofilament fineness is  $\geq 60\%$ .

**COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIPI**